

S2 2 AN='JP 7768125'

?

T 2/6/2

2/6/2 (Item 1 from file: 347)

00351199

HIGH ACOUSTIC AND DAMPING FOAM AND METHOD OF MAKING IT

?

T 2/3/2

2/3/2 (Item 1 from file: 347)

DIALOG(R) File 347:JAPIO

(c) 2004 JPO & JAPIO. All rts. reserv.

00351199

HIGH ACOUSTIC AND DAMPING FOAM AND METHOD OF MAKING IT

PUB. NO.: 54-003199 [JP 54003199 A]

PUBLISHED: January 11, 1979 (19790111)

INVENTOR(s): MURATA NOBORU

KUSAKAWA KOICHI

WATARI MAKOTO

APPLICANT(s): NHK SPRING CO LTD [000464] (A Japanese Company or Corporation), JP (Japan)

APPL. NO.: 52-068125

FILED: June 09, 1977 (19770609)

⑨日本国特許庁
公開特許公報

①特許出願公開
昭54—3199

⑤Int. Cl.² 識別記号
C 08 G 18/14 //
C 08 G 18/69

⑥日本分類
26(5) G 12
26(5) G 11

府内整理番号
7133—4J
7133—4J

⑦公開 昭和54年(1979)1月11日
発明の数 2
審査請求 有

(全 7 頁)

⑧吸音性及び防振性のすぐれた発泡体及びその
製造方法

⑨特 願 昭52—68125

⑩出 願 昭52(1977)6月9日

⑪發明者 村田昇

横浜市磯子区新磯子町1番地

日本発条株式会社内

同 草川公一

横浜市磯子区新磯子町1番地
日本発条株式会社内

⑫發明者 亘理誠

横浜市磯子区新磯子町1番地
日本発条株式会社内

⑬出願人 日本発条株式会社

横浜市磯子区新磯子町1番地

⑭代理人 弁理士 高木六郎 外1名

明細書の添付(内容に変更なし)

明 細 書

1 発明の名称

吸音性及び防振性のすぐれた発泡体及びその
製造方法

2 特許請求の範囲

(1) ポリジエン系ポリオールと他の活性水素化
合物、ポリイソシアート化合物、発泡剤、その
他助剤及び充てん剤として融点あるいは軟化点が
150℃以下、常圧における沸点が200℃以上
で、しかも酸、塩基性がほぼ中性である、主に炭
化水素より成る物質を混合して得られる発泡体に
おいて、その発泡体密度が0.04～0.79/cm³。
ISK6401における反応性試験値が
85%以下、更に11mmの厚さにおける通気度が
14000/cm²/sec以下であることを特徴とする
吸音性及び防振性のすぐれたウレタン発泡体。

(2) 主に炭化水素より成る物質が、アスファル
ト、伸展油もしくは0～C₆系の石油樹脂または
これらの2種もしくはそれ以上の混合物である前
記第(1)項記載のウレタン発泡体。

(3) 前記第(1)項のウレタン発泡体を更にクラッ
シングしたことより成る前記第(1)項記載のウレタ
ン発泡体。

(4) ポリジエン系ポリオールと他の活性水素化
合物、ポリイソシアート化合物、発泡剤、その
他助剤及び充てん剤として融点あるいは軟化点が
150℃以下、常圧における沸点が200℃以上
で、しかも酸、塩基性がほぼ中性であり、主に炭
化水素より成る物質を混合し、発泡体を製造する
に当り、

(a) ポリジエン系ポリオールと他の活性水素化
合物との重量割合が80～100:0～70で
あり、

(b) 充填剤として主に炭化水素より成る物質の
量が活性炭化水素成分100重量部当たり50～
800重量部であり、

(c) ポリジエン系ポリオール及び他の活性水素
化合物の活性水素に対するイソシアート基の
比が0.6～1.25である、

上記各原料を混合して発泡させ、その発泡体密度

を $0.04 \sim 0.79/cm$ 、JIS K 6401による反ばつ弾性試験値を35%以下、更に 1.1m/s の厚さにおける通気度が $14000/cm^2/s$ 以下とすることを特徴とする吸音性及び防振性のすぐれた連続気泡性ウレタン発泡体の製造方法。

(5) 主に炭化水素より成る物質が、アスファルト、伸展油、もしくは $C_4 \sim C_9$ 系の石油樹脂またはこれらの2種もしくはそれ以上の混合物である前記第(4)項記載の方法。

(6) 前記第(4)項記載の方法により得られるウレタン発泡体を更にクラッシング処理することを特徴とする吸音性及び防振性のすぐれたウレタン発泡体の製造方法。

2. 発明の詳細な説明

本発明は吸音性及び防振性のすぐれたウレタン発泡体に関する。更に詳しくは本発明は特に低周波領域における吸音性及び防振性のすぐれた、アスファルト等を混入したウレタン発泡体に関する。

従来一般のエーテル系及びエスチル系ウレタンフォームが一部吸音材または防振材として使用さ

るに更にアスファルトを付着させ、溶剤を飛散させる多段階方式をとる為生産性が悪い欠点があつた。さらにまた、ポリエステル又はポリエーテルポリオールに直接アスファルトを混合し発泡させる方法もある。しかしながらこの方法は、ポリエスチル又はポリエーテルに対し、アスファルトの相溶性が非常に悪く、アスファルトは沈殿してしまう。そのため実用的な安定した発泡体が得られない等の欠点を有する。

本発明者らは吸音性と防振性とを合せ持つたすぐれた発泡体を一段階で製造すべく試験した結果、ポリジエン系ポリオールがアスファルト等の懸濁質と容易に相溶することを利用して、この原料を発泡させることによつて、吸音性及び防振性のすぐれた発泡体が得られるとことを見い出し本発明を完成した。

本発明の目的は、ポリジエン系ポリオール、非ポリジエン系ポリオール、及びアスファルト、伸展油、タール等の主に炭化水素より成る中性充填剤物質（以下アスファルト等といふ）、ボリイン

正在进行。しかしながら、これらの発泡体は高周波領域において吸音効果があるが、低周波領域においては吸音効果が非常に小さい欠点を持つている。更に防振効果（ダンピング効果）が殆んどない等の欠点を有している。

また吸音効果及び防振効果の割合に大きい発泡体として、あらかじめ製造したほど完全に連続気泡性のウレタンフォームにアスファルトの揮発性溶剤溶液を混合後、乾燥する方法がある。しかしながらこの方法は大量の揮発性溶剤を必要とし、経済的に不利であること、大気汚染の問題があること、溶剤蒸気による人体あるいは、火災に対する危険性があること、さらに溶剤乾燥のために長時間を要し生産性が低いこと、使用にあたり基材を行ったり、あるいは取扱時べたつくこと、燃焼性が高く夏は製品が柔らかくなり、又冬に於ては硬くなること、従つて冬期に於ては防振性が低下し夏期にはウレタンフォームセルのリブに付着しているアスファルトが突出すること、等の欠点があつた。又この方法は一度発泡されたフォー

シアナート、発泡剤その他の助剤を混合し、直接発泡し、吸音性及び防振性のすぐれた、連続気泡性のウレタン発泡体を提供することである。

本発明のもう一つの目的は、上記吸音性及び防振性のすぐれたウレタン発泡体の製造方法を提供することである。

更に詳細に説明すると本発明は、ポリジエン系ポリオールと他の活性水素化合物、ボリイソシアナート化合物、発泡剤その他の助剤及び充填剤として融点あるいは軟化点が 160°C 以下、常圧における沸点が 200°C 以上で主に炭化水素より成る酸、塩基性がほぼ中性の物質が混合して発泡体を製造するに当り、

(a) ポリジエン系ポリオールと他の活性水素化合物の重量割合が $80 \sim 100 : 0 \sim 70$ であり、

(b) 充填剤として主に炭化水素より成る、酸、塩基性がほぼ中性の物質の量が活性水素成分 100 重量部當り $50 \sim 500$ 重量部であり、

(c) ポリジエン系ポリオール及び他の活性水素化合物の活性水素に対するイソシアナート基の比、

が0.6～1.25であるものを混合して発泡させ、その発泡体密度を0.04～0.7g/cm³、JIS K 6401による反はつ弾性試験値を35%以下、更に1.1m/mの厚さにおける通気度を14000/cm²/sec。以下とすることを特徴とする吸音性及び防振性のすぐれたウレタン発泡体及びその製造方法を提供するものである。

本発明のウレタン発泡体は防振性及び特に低周波領域においてすぐれた吸音性を有する。

本発明で得られる吸音性及び防振性のすぐれたウレタン発泡体は密度0.04～0.7g/cm³のもので、特に0.05～0.8g/cm³が好ましい。密度が0.04g/cm³以下においては特に低周波領域の吸音性の効果がほとんどなく、また0.7g/cm³以上においては密度の割に性能が向上しない。

本発明のアスファルト等を混入したウレタン発泡体は1.1m/m厚さにおける通気度が14000/cm²/sec.以下の条件を満す必要がある。

一般にポリエーテル系ポリウレタン発泡体の通気度は80～20000/cm²/sec.であり、シリコ

ン界面活性剤の種類及び量の調節や、すず系触媒及びアミン触媒の調整により制御できる事が知られている。

本発明の発泡体の通気度の制御方法も上述した方法と同様でありシリコン界面活性剤、触媒等の調節により制御できるのである。

本発明に係わる発泡体はアスファルト等を混入したにも係わらずそのままで又は圧縮しても、全くアスファルト等がにじみ出る事はなく、他の材料と接触しても汚染させることが全くない。

本発明で使用するポリジエン系ポリオールは一般に使用されるものでよいが好ましくは分子量1000～5000でブタジエン、イソブレン、クロロブレンなどのジエン化合物単独重合物又は共重合物もしくはそれらモノマーとステレンまたはアクリロニトリルなどの共重合可能なビニル化合物とのラジカル的もしくはアニオン的共重合体を末端水酸基化したポリジエン系ポリオールである。その他のポリジエン系ポリオールとしてはジエン成分含有固型ゴムのオゾン分解還元法によつ

て得られるものを包含する。また本発明に於て、一般にポリウレタン樹脂製造に用いられるポリエーテルポリオール、ポリエステルポリオール及びこれらの混合物から選ばれたポリヒドロキシ化合物を他の活性水素化合物として添加する事により耐光性を向上し、発泡体の伸びを上昇させ、更には原料粘度を低下させ攪拌効率を向上するといった効果が得られる。

この場合、配合割合は、ポリジエン系ポリオール80～100重量部に対して、ポリエーテルポリオールもしくはポリエステルポリオールまたは、これらの混合物を0～70重量部配合し合計100重量部とするが、前者を60～100重量部、後者を0～40重量部配合するのが好ましい。

前記ポリエーテルポリオールもしくはポリエステルポリオールまたはこれらの混合物が70重量部をとえると原料の相溶性が低下し良好な発泡体は得られない。

本発明で使用する融点あるいは軟化点が150℃以下であり常圧での沸点が200℃以上で主張制限、

に炭化水素よりなる極性中性な充填剤物質すなわちアスファルト等としては例えば針入度20～300のストレートアスファルト及びブーロンアスファルト及びワックス類、一般固型ゴムに配合される仲業油、コールタール油および石油系のオイルタール等のタール類、ナフサクラフキンク時に副生するC₄～C₆留分中のモノマーを共重合させたもので石油樹脂と言われるもの、さらにはポリブテンやポリブタジエン等がありこれ等は単独で、あるいは組み合わせて使用できる。又更に天然系の一般に粘着付与剤と言われているものも使用出来る。

これらアスファルト等はポリジエン系ポリオール組成物100重量部に対して50～500重量部、好ましくは70～350重量部加えることが出来る。配合量がこの下限以下の場合は吸音性及び防振性が劣り、500重量部以上では発泡体の圧縮永久ひずみ、耐寒性及び強度等諸物性が低下して好ましくない。

本発明において使用するアスファルト等は中性

であることを要する。なぜならもし酸性度が強過ぎれば反応速度が低下し、消泡効果が生じて良好なフォームが得られず、また一方塩基性に過ぎれば反応速度が速過ぎて発泡調節が困難となるからである。

本発明のアスファルト等は融点あるいは軟化点が150℃以下でないと発泡体原料組成が高粘度になりすぎ好ましくない。また常圧での沸点が200℃以下であると、配合物が徐々に蒸発して発泡体の物性が徐々に変化してしまい好ましくないのである。

本発明に用いられる発泡剤は水；モノブロムトリ塩化メタン、ジ塩化メタンなどのヘロゲン化アルカン；ブタン、ベンタンなどの低沸点アルカン；およびある濃度で分解し窒素ガス等を発生するアソビスイソブチロニトリル等より成る群から選択されるもの、またはそれらの組合せである。

本発明において用いられるポリイソシアナートは軟質あるいは硬質ウレタン発泡体の製造に通常使用されているものでよく、たとえば2,4-ト

ルアスファルト等の炭化水素化合物の粘弹性に基くものと考えられる。従来フォームと本発明に係るフォームとの防振特性の比較を示す。^{前記}

添付図面第1図はその測定装置を示す。この装置により発泡体と鉄片との複合体を振動させ、その振動の減衰状態を測定した。

図中にいて、1はフォーム試験片、2はマイクロホン、3は前置増幅器、4は音圧計、5は記録計、6は鉄片、そして7は固定金具である。

第2図は振動の減衰曲線を示す。曲線(1)は鉄板、曲線(2)は鉄板にポリエーテル系軟質ウレタン発泡体(フォーム密度0.029/cm³)を接着したもの、曲線(3)は鉄板に後記実施例1における配合番号Ⅲのウレタン発泡体(フォーム密度0.139/cm³)を接着したもののそれぞれの振動減衰曲線を示す。

第3図は吸音率測定装置における試料の測定用管の断面図であつて、8は試料、そして9は空気層である。

第4図は吸音率測定のための構成を示す概図である。図中にいて、10は試料、11は周波数

レンジインシアナート、2,6-トリレンジイソシアナート、4,4-ジフエニルメタンジイソシアナート(MDI)および組成のMDIさらにはポリイソシアナートと活性水素を有する化合物より調製した末端イソシアナート基のプレポリマーより成る群から選択されるもの、又はそれらの混合物である。

本発明ではその他助剤として一般ポリウレタン発泡体に使用される架橋剤、シリコン系化合物、三級アミン及び有機スズ化合物等の触媒、カーボンプラック、炭酸カルシウム等の充填剤、ならびに遮音性を向上させるための金属粉、例えば鉄粉、銅粉等の充填剤、さらには紫外線吸収剤、酸化防錆剤^紫止剤等も使用し得る。また本発明者らは本製品の反発弾性が従来フォームと比較して非常に小さいことに着目し、その反発弾性値に防振性との関係を検討した結果反発弾性値が85%以下であると一般的のウレタンフォームと比較して非常に防振^{持正}_半性が優れていることを見いだした。

これは本フォーム中に充填剤として添加されてい

発振器、12は増幅器、13はスピーカー、14はマイクロホン、15は前置増幅器、16は音圧計、17は1/8オクターブフィルタ、そして18は記録計である。

第5図は本発明によるウレタン発泡体を、通常のウレタン発泡体と比較しての周波数に対する垂直入射法吸音率を示すグラフ図である。

以上の説明から明らかのように本発明によれば一般的のウレタンフォームに比較して低周波領域に於て吸音性が特に良く、同時に防振性の良好な発泡体を一段階法で高生産性にて製造することができる。

本発明のウレタン発泡体はクラッキングすることにより気泡の通気度を調節することができる。すなわちクラッキング速度及びクラッキングする場合の圧縮比を変えることにより通気度を大きく変えることができる。

次に実施例を掲げて本発明を更に具体的に説明する。

実施例1

末端にヒドロキシル基を有し、水酸基含有量が0.75 meq/g、1,4結合80%のポリブタジエンホモポリマー（アルコケミカル社製、商品名 poly BDR-45M）100部に対し、下記の配合において通気度がそれぞれ異なる発泡体を製造した。

配合番号 名 称	I	II	III
アスファルト/プロセスオイル (富貴比8/2)	150 300	300	850
シリコン油	1.0	1.0	1.1
MDI インデツクス	103	103	103
SS LV ²	0.85	0.85	0.85
オクチル酸すず	0.8	1.8	1.5
水	2.8	3.0	3.3

* ダブコのジプロピレングリコール溶液。

富貴比 1/2

配合番号	密度 (g/cm ³)	通気度 (cc/dm ³ /sec)	JIS K 6401 による反は つ彈性 (%)	セル数 (個/cm ³)
I	0.10	80	29	500
II	0.18	18	12	500
III	0.18	0.2	4	550

以上の3種類の発泡体及び対照試料として密度0.020 g/dm³の通常の軟質エーテル系ウレタン発泡体の吸音特性を測定した。

1) 試験方法

試験装置及び試験方法は定在波による垂直入射法吸音率測定装置を用い、厚さ25mmの試料を空気層50mmを以つて第3図に示すようにそれぞれ装着したときの管内音圧分布と周波数とを測定することにより吸音率を算出した。

2) 測定構成

吸音率測定の測定構成を第4図に示す。

第4図において各要素は次の通りである。

- (1) 喧周波数発振器 Type 2010 (B&K社)
- (2) 内製 80W IC アンプ
- (3) ドライバーユニット Uni-pex P-85
- (4) コンデンサーマイクロホーン Type 4165 (B&K社)
- (5) ブリアンプ Type 2619 ()
- (6) メジャリングアンプ Type 2607 ()
- (7) ベンドペスフィルタ Type 1614 ()
- (8) レベルレコーダー Type 2807 ()

3) 測定結果

測定結果を第5図に示す。第5図は周波数(Hz)に対する垂直入射法吸音率[α_v]を示すグラフである。曲線Ⅰ、Ⅱ及びⅢはそれぞれ上記の表に示した配合番号の試料の成績を示す。曲線Ⅳは対照試料の成績を示す。

第5図において明らかであるように本発明のウレタン発泡体は通常のウレタン発泡体と比較して低周波領域(400Hz以下、特に200Hz附近)においてすぐれた吸音率を示した。

実施例2

末端にヒドロキシル基を有し、水酸基含有量0.75 meq/g、1,4結合80%のポリブタジエンホモポリマー（アルコケミカル社製、商品名 poly BDR-45M）70g、ポリプロピレングリコール（分子量2000）80g、アスファルト（針入度80～100）80g、A-B-10仲屋油（出光興産製）20g、水1gをポリエチレン製のビーカーに計量し、40℃に保つた。

温度が一定になつたらSS LV 2g、オクチル酸

特開昭54-3199(6)

ナツ2タを加え、4500RPMで30秒攪拌し、次に17.8gのトリレンジイソシアート(異性体比2,4体/2,6体=80/20略称T-80)を加え10秒間攪拌し、アスファルト-ウレタン発泡体を製造した。

得られた発泡体は密度0.225g/cm³、通気度1500/cm³/sec、セル数800個/cm²、反ばつ弾性27%で防振性及び吸音性は良好であつた。

実施例3

Poly BD R-45 HT 100重量部、水8重量部、アスファルト/AH-10(重量比9/1)400重量部、シリコン油1重量部、T-80/papi-901(重量比6/4)45.92重量部、鉄粉50重量部、触媒として88LV 0.5重量部、ジブチルテンジラウレート1.0重量部よりアスファルト-ウレタン発泡体を製造した。

密度0.179g/cm³、セル数270個/cm²、通気度18/cm³/sec、反ばつ弾性11%であり、吸音性及び防振性共良好であつた。

実施例4

水	2重量部
88LV	1重量部
Papi-901	40.78重量部

実施例2と同様に石油樹脂混入ウレタン発泡体を製造した。得られた発泡体の物性は、

密度	0.128g/cm ³
通気度	1.0900/cm ³ /sec
セル数	900個/cm ²

反ばつ弾性 24%

本発泡体は吸音性及び防振性共に良好であつた。

4図面の簡単な説明

第1図は振動試験装置を測定する装置を示す線図である。

第2図は本発明のウレタン発泡体及び対照試料の振動試験曲線を示す。

第3図は吸音率測定装置における試料の測定用管の断面図である。

第4図は吸音率測定のための構成を示す線図である。

第5図は本発明のウレタン発泡体を通常のウレ

Poly BD R-45 HTとT-80よりN00%11の末端イソシアートプレポリマーを合成した。これを用いて下記の配合処方にによりウレタン発泡体を製造した。

11%N00末端プレポリマー	100(重量部)
水	2.85(%)
アスファルト	200(%)
AH-10	100(%)
シリコン	1(%)
88LV	2(%)
オクチル酸ナフ	3(%)
密度	0.155(g/cm ³)
セル数	400(個/cm ²)
通気度	約2(00/cm ³ /sec)
反ばつ弾性	8%

本発泡体は吸音性及び防振性共に良好であつた。

実施例5

Poly BD R-45 HT	100重量部
クイントンU185	100重量部
オクチル酸ナフ	2重量部

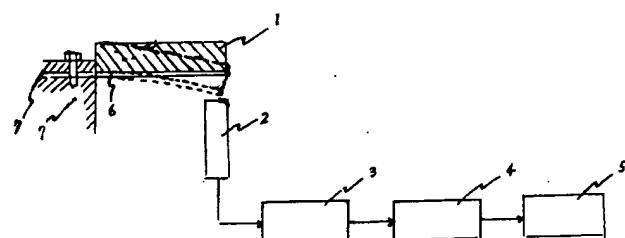
タン発泡体と比較しての周波数に対する垂直入射法吸音率を示すグラフ図である。曲線I, II及びIIIはそれぞれ本明細書実施例1における本発明のウレタン発泡体I, II及びIIIを示し、曲線IVは对照としての通常のウレタン発泡体を示す。

特許出願人 日本発条株式会社

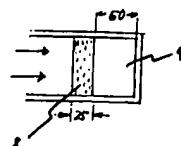
代理人 弁理士高木六郎

代理人 弁理士高木文生

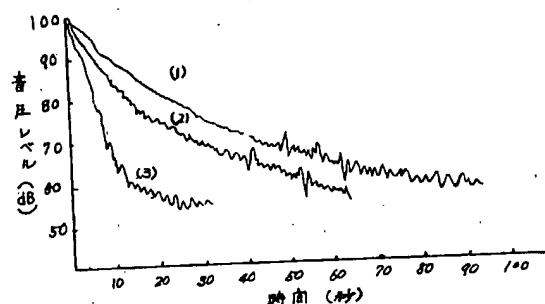
第1図



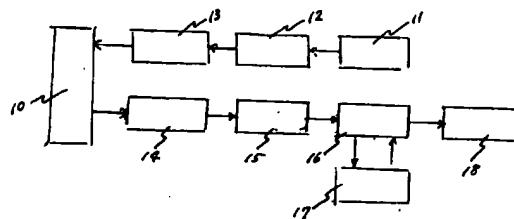
第3図



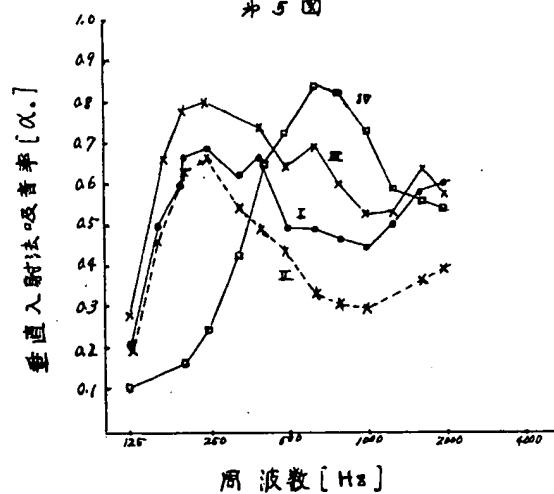
第2図



第4図



第5図



手 続 楽 正 書

昭和 52 年 7 月 4 日

特許庁長官

熊谷 善二 殿

事件の表示

昭和 52 年 特許 第 68125 号

発明の名称

吸音性及び防振性のすぐれた発泡体及び
その製造方法

補正をする者

事件との関係

特許 出願人

名 称

日本発条株式会社

代 理 人

東京都港区西新橋 1 丁目 18 番 6 号 宝ビル

氏 名

井理士 (6228) 高木 六郎

住 所

東京都港区西新橋 1 丁目 18 番 6 号 宝ビル

氏 名

井理士 (6363) 高木 文生

補正命令の日付

昭和 年 月 日

<発送日

昭和 年 月 日

別添 2 行

自発補正

補正の対象

願書及び明細書

補正の内容

願書及び明細書の下に印字した書類
(内容に変更なし)を添付の上提出します。